



## Argila impregnada como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel *Impregnated clay as a heterogeneous catalyst for biodiesel production*

Jonei Marques Costa<sup>1</sup>, Luíz Rogério Pinho de Andrade Lima<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologias da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil

Contato: [jonei.costa@gmail.com](mailto:jonei.costa@gmail.com)

### Palavras-Chave

montmorilonita  
catalisadores  
sulfatos  
flúor  
transesterificação

### Keyword

montmorillonite  
catalysts  
sulfates  
fluorine  
transesterification

### RESUMO

Investigações anteriores sugerem que a aplicação de catalisadores de argila funcionalizados apresenta eficiência catalítica semelhante aos métodos convencionais de produção de biodiesel. Entretanto, pouca atenção tem sido dada aos estudos sobre a aplicação de outros compostos contendo K e Na na produção de catalisadores com argilas. Assim, o presente trabalho investigou a produção e aplicação na transesterificação etílica e metílica de bentonita funcionalizada por  $K_2CO_3$ ,  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NaF$ ,  $Na_2SiF_6$  e  $KHSO_4$ . As reações de transesterificação do óleo de algodão foram realizadas a  $70^\circ C$  por 2 h sob agitação e refluxo utilizando metanol ou etanol. Bentonita e catalisadores foram caracterizados por indicadores de Hammett e difração de raios X. Os resultados sugerem que os compostos químicos de K e Na interagem fortemente com a argila. Os catalisadores ácidos proporcionam uma baixa conversão do óleo de semente de algodão e os catalisadores alcalinos apresentam alta atividade catalítica na transesterificação metílica e alguma conversão na reação com etanol em temperaturas moderadas.

### ABSTRACT

Previous investigations suggest that the application of functionalized clay catalysts exhibits catalytic efficiency similar to conventional methods for biodiesel production. However, little attention has been paid to studies on the application of other compounds containing K and Na in the production of clay catalysts. Thus, the present work investigated the production and application in ethyl and methyl transesterification of bentonite functionalized by  $K_2CO_3$ ,  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $NaF$ ,  $Na_2SiF_6$  and  $KHSO_4$ . The cottonseed oil transesterification reactions were carried out at  $70^\circ C$  for 2 h under stirring and reflux using methanol or ethanol. Bentonite and catalysts were characterized by Hammett indicators and X-ray diffraction. The results suggest that the chemical compounds of K and Na strongly interacts with the clay. Acid catalysts give a low conversion of cottonseed oil and alkaline catalysts have high catalytic activity in methyl transesterification and some conversion in the reaction with ethanol at moderate temperatures.

### Informações do artigo

Recebido: 15 de julho, 2024

Aceito: 25 de agosto, 2024

Publicado: 30 de agosto, 2024

## Introdução

A catálise heterogênea apresenta algumas vantagens sobre a catálise homogênea para produção de biodiesel por reação de transesterificação. A utilização de catalisadores heterogêneos permite redução na geração de resíduos e reagentes, menor custo operacional e possibilidade de reciclagem de sólidos (DI SERIO et al., 2008). Porém, a aplicação de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel ainda não é uma realidade industrial. Uma dificuldade adicional ocorre quando se utiliza etanol em substituição ao metanol, devido às baixas taxas de conversão, assim como a necessidade de catalisadores e processos mais complexos e dispendiosos (LIU et al., 2007).

Uma oportunidade para promover um aumento tecnológico neste setor industrial é o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo de baixo custo e que possua eficiência satisfatória na transesterificação. A utilização de argilas como base para o desenvolvimento desses catalisadores é uma alternativa promissora, pois apresentam baixo custo comercial, são facilmente manipulados quimicamente e podem ser reciclados (da COSTA; de ANDRADE LIMA, 2021).

Compostos de potássio têm sido intensamente investigados para obtenção de catalisadores heterogêneos com alta alcalinidade e estabilidade química (BALLOTIN et al., 2020). Notavelmente, soluções diluídas de KF, KI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KOH, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e KBrO<sub>3</sub> (YE et al., 2014; ZEMPULSKI et al., 2020; da COSTA; de ANDRADE LIMA, 2023) têm sido amplamente utilizadas como fonte de K<sup>+</sup>. Argilas funcionalizadas por fontes de potássio têm sido aplicadas com sucesso como catalisadores para transesterificação metílica e etílica. Contudo, os sais de potássio, utilizados isoladamente como catalisador heterogêneo, não apresentam atividade catalítica satisfatória (SUN et al., 2014; RANUCCI et al., 2015).

Diferentes sólidos funcionalizados por KF apresentam alta atividade catalítica na reação de transesterificação etílica e metílica. Contudo, ainda existem algumas questões pendentes sobre o papel do F<sup>-</sup> e K<sup>+</sup> na produção de sólidos com elevada alcalinidade e, conseqüentemente, na sua superior eficiência catalítica (ALVES et al., 2014). Sais de sódio vem sendo investigados como catalisador da transesterificação de óleos vegetais. O hidróxido de sódio tem sido utilizado como catalisador homogêneo na transesterificação etílica de óleos vegetais com algum sucesso. A conversão observada é superior a 94% a temperatura de 30°C, com razão molar etanol/óleo superior a 6/1, sendo este processo amplamente usado em produção de biodiesel por transesterificação metílica (KUCEK et al., 2007).

A transesterificação catalisada por sólidos sintetizados com sódio também tem sido investigada. Metóxido de sódio suportado em argila tem sido aplicado para produzir biodiesel, obtendo rendimento superior a 93% com 2% em massa de catalisador e razão molar metanol/óleo de 12/1, a 55°C de temperatura reacional (NAIK; MEIVELU, 2020). Catalisadores de hidroxiapatita modificada com nitrato de sódio têm sido aplicados para a transesterificação de óleos vegetais, com alguma estabilidade química do catalisador.

A transesterificação metílica obteve 99% de rendimento com razão molar metanol/óleo de 6/1, usando 4% de catalisador e 100°C de temperatura reacional (ESSAMLALI et al., 2017). Entretanto, esta rota de processo ainda são desafiadoras quando se utiliza etanol em substituição ao metanol.

Ainda é necessário ampliar as investigações sobre a eficiência catalítica das argilas funcionalizadas com Na<sup>+</sup>, bem como identificar as diferenças entre as argilas funcionalizadas com K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>. Sólidos ácidos e superácidos sintetizados com sulfatos têm sido investigados como catalisadores de esterificação e transesterificação, apesar de elevado rendimento, a temperatura reacional adequada é superior a transesterificação alcalina (SILVA; CARDOSO, 2013).

Argilas e zeólitas podem ser funcionalizadas para obter uma característica de alta acidez (LOTERO et al., 2005), esta característica ácida das argilas funcionalizadas por sulfatos está relacionada à capacidade de adsorção do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nas bordas dos cristais da argila, este mecanismo de adsorção promove sítios ácidos estáveis (SRIDHARAN; RAO, 1984).

Este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência catalítica da argila funcionalizada por K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> na transesterificação metílica e etílica de óleo de algodão.

## Material e métodos

### Síntese do catalisador

Foi utilizada uma bentonita da Companhia Brasileira de Bentonita (CBB) localizada na Bahia, Brasil. Esta argila foi pulverizada (<147 µm) e seca a 60°C por 24 horas para ser utilizada como suporte catalítico.

Para a transesterificação foram utilizados óleo de algodão comercial (ICOFORT Agroindustrial LTDA), álcool etílico e metílico absolutos e água deionizada (< 5 µS/cm). Para a síntese do catalisador foram utilizadas soluções aquosas a 2 mol.L<sup>-1</sup> de KF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e a 0,6 mol.L<sup>-1</sup> de KHSO<sub>4</sub>.

Uma dispersão aquosa a 10% massa/massa com as respectivas soluções e a bentonita foi mantida a 80°C sob agitação com refluxo por 3 h. A dispersão foi desidratada a 100°C por 12 h, depois seca a 60°C e pulverizada (<147 µm), e posteriormente aquecida a 400°C ou 700°C por 3 h com resfriamento natural na mufla. Argila natural aquecida a 400°C e 700°C por 5 h também foi utilizada como catalisador.

### Caracterização da bentonita e da bentonita funcionalizada

Para a caracterização da bentonita e da bentonita funcionalizada foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6100 com cátodo de cobre com passo de 2°/min, com varredura entre ângulo 2θ de 3° a 70°, com 40 kV e 40 mA. Os picos foram identificados usando o X'Pert HighScore e o banco de dados PDF2.

A utilização de indicadores de Hammett pode determinar a alcalinidade ( $H_0$ ) de um catalisador sólido, porém, apesar das limitações deste método, é possível obter resultados comparativos de grande utilidade prática (YAZICI; BILGIÇ, 2010). Para determinação da força básica média foi usado 0,01 g da amostra, sendo agitado em 3 mL de etanol com a adição de 1 mL da solução indicadora de Hammett (0,1 mg.L<sup>-1</sup> em etanol) e após agitação e repouso por 4 h foi observada a cor da solução. Os indicadores utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Indicadores de Hammett, cores e valor de  $H_0$

Indicadores	Cor Alcalina	Cor Ácida	$H_0$
4-cloroanilina	Rosa	Incolor	26,5
4-nitroanilina	Laranja	Incolor	18,4
4-clor-2-nitroanilina	Laranja	Amarelo	17,2
2,4 dinitroanilina	Violeta	Amarelo	15,0
Índigo carmine	Amarelo	Azul	12,2
Tropaeolin O	Laranja	Amarelo	11,0
Fenolftaleína	Rosa	Incolor	9,8
Azul de Bromotímol	Azul	Amarelo	7,2
Vermelho Neutro	Amarelo	Vermelho	6,8
Dimetil amarelo	Amarelo	Vermelho	3,3

### Reação de transesterificação

A transesterificação foi realizada com catalisador em pó (<147 µm) em um balão de fundo redondo com agitação e refluxo a 70°C por 2 horas (temperatura de reação estabilizada). A razão molar (álcool/óleo) foi de 10:1 e a concentração de catalisador de 10% em relação à massa de óleo. Após a transesterificação, o catalisador foi separado por filtração a vácuo. A fase líquida foi lavada com água deionizada e a fase oleosa foi centrifugada e desidratada a 100°C por 6 horas.

O desempenho dos catalisadores foi verificado por cromatografia gasosa, utilizando cromatógrafo Shimadzu, seguindo as orientações da ASTM D6584 (ASTM D6584, 2019). A conversão foi estimada com base na diferença das áreas dos picos do cromatograma referentes aos diglicerídeos e triglicerídeos do produto da reação e do óleo de algodão (SAGALLETI-GERHARD et al., 2014). A taxa de conversão foi estimada utilizando a Equação 1.

$$\alpha = \frac{\sum G_i - \sum G_f}{\sum G_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

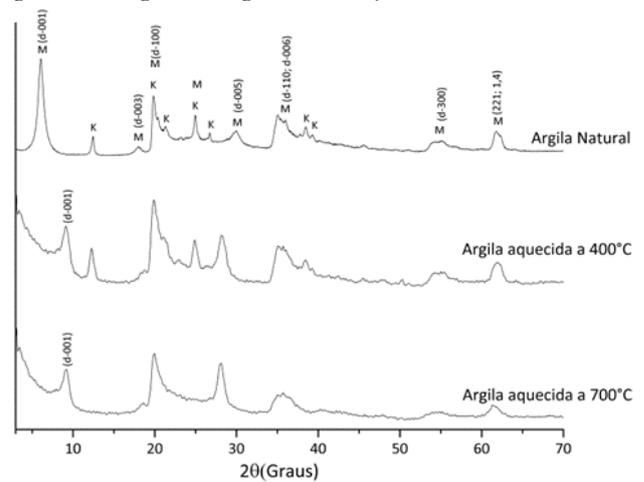
Onde:  $G_i$  é a soma dos monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos do óleo de semente de algodão e  $G_f$  é a soma dos monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos do produto da reação.

## Resultados e discussão

### Caracterização dos catalisadores

A Figura 1 apresenta os difratogramas da argila natural e aquecida. Na difração de raios-X da bentonita natural, pode-se identificar a presença de Mg-montemorilonita e caulinita.

Figura 1. Difratoograma da argila natural e aquecida

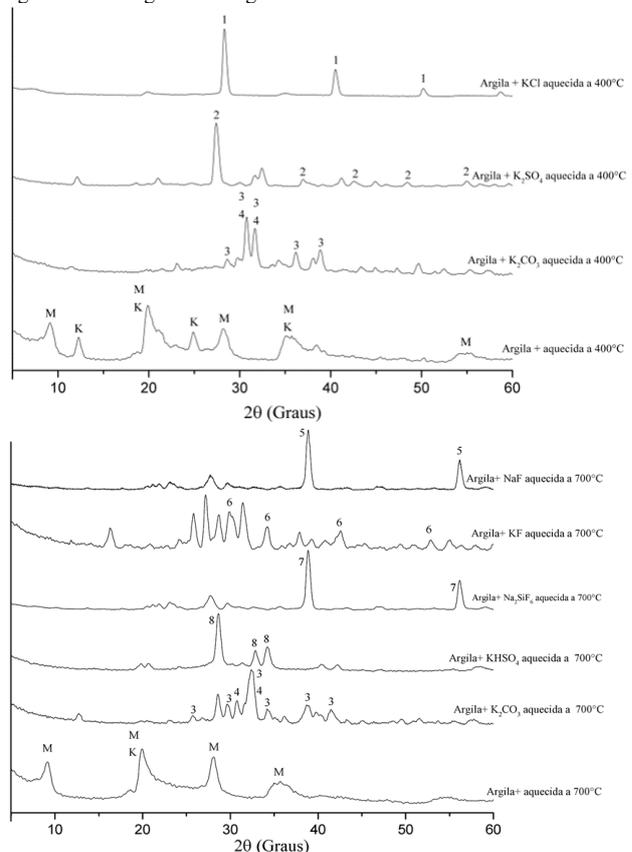


(M: Montemorilonita. K: Caulinita).

Fonte: Autores (2024)

Mudanças na argila são observadas após o aquecimento. As distâncias entre as camadas, obtidas teoricamente pela Lei de Bragg, foram de 16,9 Å, 11,2 Å e 9,6 Å, para a montemorilonita natural, aquecida a 400°C e 700°C, respectivamente. Sugere uma redução do espaço interlamelar, representado pelo plano de reflexão d-001, devido à perda de umidade e desidroxilação parcial, como observado em outras investigações (KLOPPROGGE et al., 1999). A Figura 2 apresenta o difratograma das argilas funcionalizadas.

Figura 2. Difratoograma da argila montemorilonita e catalisadores



(M: Montemorilonita. K: Caulinita. 1: KCl. 2: K<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. 3: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 4: K<sub>2</sub>O. 5: NaF. 6: KF. 7: Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. 8: KHSO<sub>4</sub>.)

Autores (2024)

Alguns dos picos de reflexão dos sais utilizados também são observados na argila funcionalizada, porém, com alguma modificação dos picos característicos da argila, sugerindo alguma reação destes com os sais utilizados. A argila funcionalizada com KCl e aquecida a 400°C, exibe os planos cristalinos característicos do KCl (2θ: 38°; 40° e 50°) e os picos da montemorilonita e caulinita com baixa intensidade. Quando a argila é funcionalizada por K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e aquecida a 400°C, são observados alguns planos cristalinos do sulfato de potássio (2θ: 21°; 27° e 37°) e alguns planos cristalinos do K<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2θ: 27,5°; 37°; 42,7°; 48,6 e 55°) que reagiu com a argila em fase sólida.

A argila funcionalizada por carbonato de potássio foi aquecida a 400°C e 700°C. Alguns picos podem ser observados no DRX, compatíveis correspondendo ao K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O nos catalisadores em ‘Argila + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecido a 400°C’ e ‘Argila + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecido a 700°C’. Com o aumento da temperatura de síntese do catalisador, é percebido uma maior definição dos picos características do K<sub>2</sub>O, sugerindo que este possui maior cristalinidade quando aquecido a 700°C (SHAN., 2016).

Na argila funcionalizada por Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> e aquecida a 700°C é observado alguns planos cristalinos do fluorsilicato de sódio em 2θ iguais a 38,8° e 56°. Os picos características da montemorilonita e caulinita são alterados, sugerindo alguma interação do reagente com a argila.

No catalisador ‘Argila + KF aquecido a 700°C’ são observadas as fases cristalinas compatíveis com KF não consumidas na reação, com planos cristalinos em 2θ iguais a 30°; 34°; 42,6° e 53°. Alguns estudos sugerem a formação de fases cristalinas adicionais devido à ruptura das ligações das camadas e interação do F<sup>-</sup> e K<sup>+</sup> com o silicato de alumínio da argila e outros íons presentes (ALVES et al., 2014). Alguns planos cristalinos, sugerem a formação das fases cristalinas KAlF<sub>4</sub> (2θ: 26°; 28,6° e 39°) e K(AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (2θ: 16°; 26°; 29,8°; 31,5° e 38°), com também observados em outras investigações que utilizou substrato contendo alumínio para formação de catalisadores com KF (ISLAM et al., 2023).

Sendo a argila funcionalizada por KHSO<sub>4</sub> e aquecida a 700°C, é observado os picos característicos deste sal (2θ: 28°; 32,7° e 34°) algumas alterações nos picos característicos da argila.

A alcalinidade dos catalisadores obtidos com base nos indicadores de Hammett é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Índice de alcalinidade (H<sub>0</sub>) dos catalisadores.

Catalisadores	H <sub>0</sub>
Argila +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aquecida a 400°C	H <sub>0</sub> < 3,3
Argila aquecida a 400°C	6,8 <H <sub>0</sub> < 3,3
Argila aquecida a 700°C	6,8 <H <sub>0</sub> < 3,3
Argila +KCl aquecida a 400°C	6,8 <H <sub>0</sub> < 3,3
Argila +Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> aquecida a 400°C	6,8 <H <sub>0</sub> < 3,3
Argila +KHSO <sub>4</sub> aquecida a 700°C	7,2 <H <sub>0</sub> < 6,8
Argila +NaF aquecida a 700°C	7,2 <H <sub>0</sub> < 6,8
Argila natural	9,8 <H <sub>0</sub> < 6,8
Argila +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aquecida a 700°C	11,0 <H <sub>0</sub> < 9,8
Argila+KF aquecida a 700°C	11,0 <H <sub>0</sub> < 9,8
Argila+K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aquecida a 400°C	26,5 <H <sub>0</sub> < 18,4

A argila submetida ao aquecimento sofre alterações na estrutura cristalina proporcionalmente à temperatura, a argila natural exibe alcalinidade ente 9,8

<H<sub>0</sub> < 6,8; com o aquecimento a 400°C e a 700°C esta alcalinidade é reduzida a 6,8 <H<sub>0</sub> < 3,3, sugerido alguma desidroxilação parcial, o que favoreceu tal deslocamento para maior acidez (KHALIFA et al., 2020; D. LIU et al., 2011).

A argila funcionalizada por K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e aquecida a 400°C exibe característica ácida, com alcalinidade inferior a H<sub>0</sub> < 3,3. Este resultado sugere que íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> estão adsorvidos às bordas da argila favorecendo a formação de sítios ácidos (SRIDHARAN; RAO, 1984). Quando a bentonita foi funcionalizada por KHSO<sub>4</sub> e, foi observada alcalinidade entre 7,2 <H<sub>0</sub> < 6,8. Sugerindo que a presença do H<sup>+</sup> não favorece a formação a adsorção de íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na borda do mineral.

A argila funcionalizada por KCl exibe elevada acidez (6,8 <H<sub>0</sub> < 3,3). Este resultado sugere que a borda da argila possui sítios positivos que favorece a adsorção de Cl<sup>-</sup>, visto que a capacidade de troca catiônica não é excedida, devido a presença de K<sup>+</sup>, é improvável que ocorra novos sítios negativos, favorecendo assim o caráter ácido deste sólido (SRIDHARAN; RAO, 1984).

A alcalinidade da argila funcionalizada íons de flúor e potássio exibe alcalinidade variada. Quando usado Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> é observado um sólido ácido (6,8 <H<sub>0</sub> < 3,3), quando aplicado NaF há uma tendência a um sólido neutro (7,2 <H<sub>0</sub> < 6,8), contudo, quando aplicado o KF é observado um sólido alcalino (11,0 <H<sub>0</sub> < 9,8).

Estes resultados sugerem, que o flúor não atua sozinho na formação de sítios alcalinos, mas que o potássio e o flúor desempenham algum papel combinado e a alcalinidade é proporcional à concentração de KF (FATIMAH et al., 2018). Estudos anteriores associaram a alta atividade catalítica de argila funcionalizada por KF, relacionaram à formação de grupos Al–O–K e F<sup>-</sup> substituiu parcialmente o oxigênio, devido à decomposição térmica dos compostos contendo K<sup>+</sup> e por interações dos íons com a argila (BOZ et al., 2009).

O catalisador ‘Argila+Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> aquecido a 400°C’ com alcalinidade entre 6,8 <H<sub>0</sub> < 3,3 e ‘Argila+NaF aquecido a 700°C’ com alcalinidade entre 7,2 <H<sub>0</sub> < 6,8, possui menor alcalinidade que a argila natural (9,8 <H<sub>0</sub> < 6,8). A capacidade de adsorção de flúor pela argila é diferente para cada um dos compostos de flúor estudados (NaF, KF e Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), e os resultados deste processo também são diferentes. A montemorilonita adsorve tanto Na<sup>+</sup> quanto o F<sup>-</sup> no espaçamento basal, não sendo possível uma substituição mais intensa de F<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup> na borda do cristal de argila, após o processo de aquecimento pois há menos sítios alcalinos disponíveis, como sugerido pelas informações da Tabela 2, onde os compostos contendo sódio apresentam menor alcalinidade que a argila natural (DU et al., 2011).

### Atividade catalítica

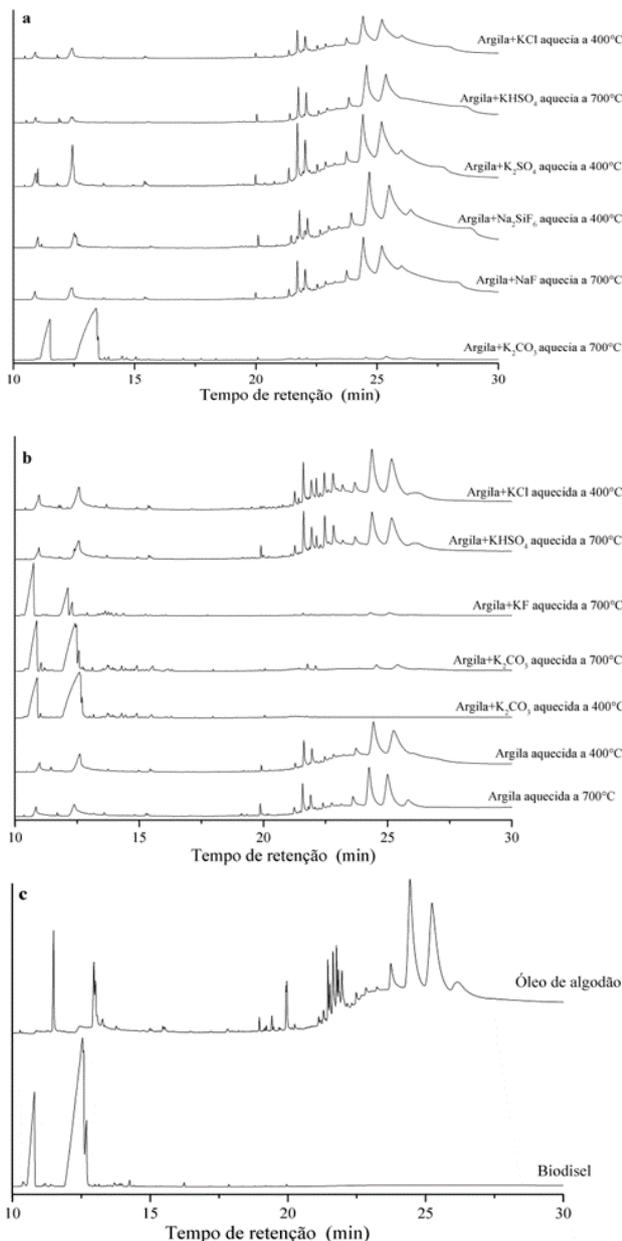
A Figura 3 apresentam os cromatogramas do óleo de algodão, de uma amostra de biodiesel padrão e do produto da transesterificação etílica e metílica catalisada por argilas funcionalizadas e argila natural.

O padrão cromatográfico do óleo de algodão difere substancialmente do biodiesel. Os tempos de retenção, entre 23 a 27 min, poderiam estar relacionados

com a presença de trioleína, entre 22 a 21 min para dioleína, em 19 min para monooleína, e finalmente, a região entre 10 a 13 min poderia estar relacionada com os diferentes ésteres (ASTM D6584).

Pode-se observar que alguns padrões cromatográficos não diferem substancialmente do cromatograma em óleo de algodão, o que sugere que houve pouca ou nenhuma conversão, e que outras reações são mais semelhantes ao cromatograma padrão do biodiesel. O padrão cromatográfico da fração apolar da reação de transesterificação metílica do óleo de algodão catalisada por argila natural aquecida a 700°C ou 400°C é semelhante ao do óleo de algodão, sugerindo que houve baixa conversão, quando comparado com os padrões (TYAGI et al., 2010).

Figura 3: Cromatogramas



a - Transesterificação com etanol. b - transesterificação com metanol. c – óleo de algodão e biodiesel padrão.

Fonte: Autores (2024)

A aplicação de catalisadores produzidos com potássio favoreceu a alteração do padrão do cromatograma do óleo de algodão, semelhante ao do biodiesel padrão, sugerindo que houve alguma conversão. Os padrões dos cromatogramas das reações de transesterificação etílica e metílica, catalisadas por ‘Argila+KCl aquecido a 400°C’, ‘Argila+KHSO<sub>4</sub> aquecido a 700°C’ e ‘Argila+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aquecido a 400°C’, são semelhantes aos da semente de óleo de algodão. Porém, quando foram utilizados os catalisadores ‘Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecido a 700°C’ e ‘Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecido a 400°C’, foi observada semelhança com o biodiesel padrão, sugerindo uma maior conversão do óleo aos seus estéreis. Quando aplicado à argila funcionalizada por íons sódio (‘Argila+Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> aquecido a 400°C’ e ‘Argila+NaF aquecido a 700°C’), o padrão do cromatograma se assemelha ao do óleo de algodão, sugerindo baixa conversão.

A Tabela 3 apresenta os resultados da transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão catalisada por argilas funcionalizadas. Observa-se diferença na atividade catalítica da montemorilonita funcionalizada por sódio e potássio.

Catalisadores de montemorilonita com sódio (‘Argila+Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> aquecido a 400°C’ e ‘Argila+NaF aquecido a 700°C’) são notavelmente ácidos e não exibem atividade catalítica na transesterificação etílica, visto que os padrões cromatográficos serem semelhantes ao do padrão do óleo de algodão.

Tabela 3. Conversão da reação de transesterificação

Catalisadores	Álcool	Conversão (%)	Álcool	Conversão (%)
Argila +K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aquecida a 400°C	Etanol	4	Metanol	*
Argila aquecida a 400°C	Etanol	*	Metanol	7
Argila aquecida a 700°C	Etanol	*	Metanol	4
Argila +KF aquecida a 700°C				
Argila +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aquecida a 700°C	Etanol	3	Metanol	22
Argila +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aquecida a 400°C	Etanol	0	Metanol	*
Argila +KHSO <sub>4</sub> aquecida a 700°C	Etanol	0	Metanol	7
Argila +NaF aquecida a 700°C	Etanol	0	Metanol	*
Argila +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aquecida a 700°C	Etanol	26	Metanol	88
Argila +KF aquecida a 700°C	Etanol	*	Metanol	90
Argila +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aquecida a 400°C	Etanol	*	Metanol	89

\* Não determinado

Quando o catalisador ‘Argila+KF aquecido a 700°C’ é aplicado na transesterificação metílica, a conversão chega a 90%. A transesterificação metílica catalisada por sólido alcalino normalmente requer temperaturas de reação abaixo de 100°C (HELWANI et al., 2009) e quando catalisadores sólidos ácidos são usados, é necessária uma temperatura mais alta, que pode

chegar a 400°C para alcançar alguma conversão (D. LIU et al., 2009). Os resultados sugerem que a diferença no desempenho do catalisador contendo sódio em vez de potássio está relacionada à capacidade de adsorção preferencial de íons pela argila na ação do flúor na borda do cristal de montemorilonita.

Devido ao aquecimento, durante o processo de síntese do catalisador sintetizado com KF, as ligações químicas do tipo M-OH (M = Si, Al, Mg ou Fe), pode ser parcialmente rompida, e como resultado os íons flúor podem substituir diretamente os grupos OH<sup>-</sup> ou imobilizados nas camadas de montemorilonita ligando-se a cátions adsorvidos nesta (Si, Al, Mg ou Fe) (Du et al., 2011). Visto presença da hidratação pode conferir espaçamento interlamelar até 2,3 Å, com a perda dos OH<sup>-</sup>, pode ser sugerido a presença de íons flúor com raio iônico de 1,3 Å (SPOSITO; PROST, 1982).

Por outro lado, quando a montemorilonita é exposta a uma solução aquosa com íons diferentes, ela é adsorvida de forma diferente, sendo Li > Na > K preferencialmente adsorvido, devido à diferença na protonação da água (NIR et al., 1986; SPOSITO; PROST, 1982). Este efeito sugere que a montemorilonita adsorve mais sódio em comparação ao potássio. Tal comportamento favorece a formação de sítios ácidos na montemorilonita funcionalizada por NaF (7,2 <H<sub>0</sub>< 6,8) e Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (6,8 <H<sub>0</sub>< 3,3), em comparação com a ativação da montemorilonita por KF aquecido a 700°C que possui uma resistência básica entre 11,0 <H<sub>0</sub>< 9,8.

Quando o F<sup>-</sup> (KF ou NaF) foi substituído por Cl<sup>-</sup> (KCl), no processo de funcionalização da montemorilonita, não foi observada atividade catalítica neste sólido. Isso pode estar relacionado ao mecanismo predominante de adsorção de flúor por troca iônica entre os grupos hidroxila da rede cristalina da argila, que consequentemente libera íons hidróxido, favorecendo o aumento da alcalinidade da solução. Contudo, o flúor também pode ser imobilizado pela formação de complexos ou precipitados (KAU et al., 1998). Os resultados sugerem que este mecanismo difere na presença de cloro na montemorilonita.

A argila funcionalizada por cloreto de potássio ('Argila+KCl aquecida a 400°C') apresentou baixa atividade catalítica, o que pode estar associado à elevada acidez deste catalisador com intervalo entre 6,8 <H<sub>0</sub>< 3,3. Um catalisador produzido por CaO funcionalizado com KCl obteve alta conversão na transesterificação metílica a 65°C, tendo sua capacidade catalítica associada à presença de K<sub>2</sub>O na superfície (YU et al., 2014). A presença de K<sup>+</sup> sozinho na montemorilonita não proporciona atividade catalítica.

A presença de Cl<sup>-</sup> e SO<sub>2</sub><sup>-4</sup> influencia negativamente a atividade catalítica desses sólidos, porém, a presença de CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> proporcionam capacidade catalítica na transesterificação à montemorilonita (KABASHIMA et al., 2000). A transesterificação metílica e etílica, catalisada por bentonita funcionalizada por KHSO<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, também apresentará baixa conversão. Isso sugere que a alcalinidade desses sólidos está relacionada à sua capacidade catalítica ao contrário de alguns estudos que utilizam sólidos funcionalizados por diferentes fontes de potássio, obtendo conversão superior a

90% na transesterificação metílica de óleos vegetais (ISHAK; KAMARI, 2019).

Os resultados aqui apresentados sugerem que a elevada acidez da argila funcionalizada com sulfato pode ser atribuída à adsorção dos íons sulfato pelas bordas da montemorilonita. Isto se deve à presença de ligações externas do tipo Al-OH<sub>2</sub> quebradas, que expõem ligações do tipo OH em meio aquoso, com a presença de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, que durante o período de síntese do catalisador são reorganizados para formar ligações do tipo Al-HSO<sub>n</sub> no bordas da montemorilonita (SRIDHARAN; RAO, 1984).

A argila funcionalizada por carbonato de potássio ('Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecida a 700°C' e 'Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecida a 400°C'), apresenta alta atividade catalítica na transesterificação metílica e alguma eficiência na transesterificação etílica. A conversão da transesterificação da metílica atingiu 89% e 88%, aplicando 'Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecida a 700°C' e 'Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecida a 400°C', respectivamente.

A transesterificação etílica, aplicando 'Argila+K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aquecido a 700°C', atingiu 26% de conversão. Estes resultados são consistentes com outros estudos que sugerem que a transesterificação etílica requer temperaturas acima de 100°C para alcançar algum sucesso (NIR et al., 1986).

## Conclusão

É provável que a atividade catalítica da montemorilonita funcionalizada possa estar relacionada com a alcalinidade dos catalisadores. Diferentes ânions na presença de potássio podem produzir catalisadores com diferentes propriedades, sugerindo que a capacidade de adsorção preferencial da montemorilonita pode influenciar a formação de sítios ativos dos catalisadores e sua alcalinidade.

O catalisador produzido com KF e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> possui alta capacidade catalítica na reação com metanol e alguma conversão com etanol. As demais argilas funcionalizadas não apresentam atividade catalítica para a reação de transesterificação nas condições estudadas.

A baixa capacidade catalítica dos sólidos, está associada à capacidade diferenciada de adsorção de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>, que favorece à presença dos sítios ácidos mais estáveis, como observado nas argilas funcionalizadas por KCl, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, NaF e KF, contudo, tais íons não atua isoladamente para conferirem as propriedades destes catalisadores, mas sim uma interação complexa dos precursores usados e sua interação com o argilomineral.

A atividade catalítica é notadamente reduzida na transesterificação etílica, sugerindo que condições reacionais mais extremas, como maior temperatura e pressão, devem ser aplicada para alcançar algum sucesso.

A transesterificação metílica, alcança algum sucesso a temperaturas mais brandas, usando catalisadores heterogêneo, o que sugere que tais são notadamente promissores para processos industriais, promovendo melhorias operacionais e ganhos ambientais.

## Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA).

## Referências

- ALVES, H. J. et al. Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. *Applied Clay Science*, v. 91–92, p. 98–104, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.02.004.
- ASTM D6584. Test method for determination of free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography. [S. l.]: ASTM International, 2019.
- BALLOTIN, F. C. et al. Natural Mg silicates with different structures and morphologies: Reaction with K to produce  $K_2MgSiO_4$  catalyst for biodiesel production. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 27, n. 1, p. 46–54, 2020. DOI: 10.1007/s12613-019-1891-9.
- BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- $\gamma$ - $Al_2O_3$  as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, n. 3–4, p. 590–596, 2009. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.01.026.
- COSTA, J. M. D.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Bentonite functioned by potassium compounds as a solid catalyst for biodiesel production. *REM - International Engineering Journal*, v. 76, n. 3, p. 265–272, 2023. DOI: 10.1590/0370-44672022760011.
- DA COSTA, J. M.; DE ANDRADE LIMA, L. R. P. Transesterification of cotton oil with ethanol for biodiesel using a KF/bentonite solid catalyst. *Fuel*, v. 293, p. 120446, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120446.
- DI SERIO, M. et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 1, p. 207–217, 2008. DOI: 10.1021/ef700250g.
- DU, J. et al. Adsorption of fluoride on clay minerals and their mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, v. 5, n. 2, p. 212–226, 2011. DOI: 10.1007/s11783-010-0255-5.
- ESSAMLALI, Y. et al. Sodium modified hydroxyapatite: Highly efficient and stable solid-base catalyst for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 355–367, 2017. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.07.028.
- FATIMAH, I.; RUBIYANTO, D.; NUGRAHA, J. Preparation, characterization, and modelling activity of potassium fluoride modified hydrotalcite for microwave assisted biodiesel conversion. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 8, p. 63–70, 2018. DOI: 10.1016/j.scp.2018.02.004.
- HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.05.021.
- ISHAK, S.; KAMARI, A. A review of optimum conditions of transesterification process for biodiesel production from various feedstocks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 16, n. 5, p. 2481–2502, 2019. DOI: 10.1007/s13762-019-02279-6.
- ISLAM, A. et al. Transesterification of palm oil using KF and  $NaNO_3$  catalysts supported on spherical millimetric  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . *Renewable Energy*, v. 59, p. 23–29, 2013. DOI: 10.1016/j.renene.2013.01.051.
- KABASHIMA, H. et al. Activity for base-catalyzed reactions and characterization of alumina-supported KF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 194–195, p. 227–240, 2000. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00370-1.
- KAU, P. M. H.; SMITH, D. W.; BINNING, P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma*, v. 84, n. 1–3, p. 89–108, 1998. DOI: 10.1016/S0016-7061(97)00122-5.
- KHALIFA, A. Z. et al. Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*, v. 132, p. 106050, 2020. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106050.
- KLOPPROGGE, J. T.; KOMARNENI, S.; AMONETTE, J. E. Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. *Clays and Clay Minerals*, v. 47, n. 5, p. 529–554, 1999. DOI: 10.1346/CCMN.1999.0470501.
- KUCEK, K. T. et al. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 84, n. 4, p. 385–392, 2007. DOI: 10.1007/s11746-007-1048-2.
- LIU, D. et al. Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: A combined study by DRIFT and Hammett indicators. *Applied Clay Science*, v. 52, n. 4, p. 358–363, 2011. DOI: 10.1016/j.clay.2011.03.016.
- LIU, Y. et al. Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases. *Journal of Catalysis*, v. 246, n. 2, p. 428–433, 2007. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.01.006.
- LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005. DOI: 10.1021/ie049157g.
- NAIK, B. D.; MEIVELU, U. Experimental studies on sodium methoxide supported bentonite catalyst for biodiesel preparation from waste sunflower oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 39, n. 4, 2020. DOI: 10.1002/ep.13390.
- NIR, S. et al. Specific Adsorption of Lithium, Sodium, Potassium, and Strontium to Montmorillonite: Observations and Predictions. *Soil Science Society of America Journal*, v. 50, n. 1, p. 40–45, 1986. DOI: 10.2136/sssaj1986.03615995005000010008x.
- RANUCCI, C. R. et al. Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 703–707, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.02.023.
- SANGALETTI-GERHARD, N. et al. Alkaline-catalyzed ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella. *Fuel*, v. 116, p. 415–420, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.08.033.
- SHAN, R. et al. Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using  $K_2CO_3$  /pylogorskite catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 116, p. 142–149, 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.084.
- SILVA, M. J. da; CARDOSO, A. L. Heterogeneous tin catalysts applied to the esterification and transesterification reactions. *Journal of Catalysis*, v. 2013, 510509, p. 1–11, 2013. DOI: 10.1155/2013/510509.
- SPOSITO, G.; PROST, R. Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, v. 82, n. 6, p. 553–573, 1982. DOI: 10.1021/cr00052a001.
- SRIDHARAN, A.; RAO, S. M. Mechanism of Sulfate Adsorption by Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, v. 32, n. 5, p. 414–418, 1984. DOI: 10.1346/CCMN.1984.0320510.
- SUN, J. et al. Basicity–FAME yield correlations in metal cation modified MgAl mixed oxides for biodiesel synthesis. *Catalysis Communications*, v. 52, p. 1–4, 2014. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.03.023.
- TYAGI, O. S. et al. Production, characterization and development of standards for biodiesel — A review. *MAPAN*, v. 25, n. 3, p. 197–218, 2010. DOI: 10.1007/s12647-010-0018-6.
- YAZICI, D. T.; BILGIÇ, C. Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods. *Surface and Interface Analysis*, v. 42, n. 6–7, p. 959–962, 2010. DOI: 10.1002/sia.3474.

YE, B. et al. Biodiesel production from soybean oil using heterogeneous solid base catalyst: Biodiesel production from soybean oil. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 89, n. 7, p. 988–997, 2014. DOI: 10.1002/jctb.4190.

YU, S. Y.; HAN, X. Y.; MI, J. Biodiesel production from waste cooking oil using KCl/CaO as catalyst. *Advanced Materials Research*, v. 1044–1045, p. 259–262, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1044-1045.259.

ZEMPULSKI, D. A. et al. Continuous Transesterification Reaction of Residual Frying Oil with Pressurized Ethanol Using KF/Clay as Catalyst. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 122, n. 5, p. 1900315, 2020. DOI:10.1002/ejlt.201900315